

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-166523

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

B32B 27/32
B65D 65/40

(21)Application number : 08-333607

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 13.12.1996

(72)Inventor : MIZU MASUMI
HAMAGUCHI KIYOTAKA

(54) MULTILAYER FILM

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer film having excellent heat sealability in the case of forming a composite film by providing excellent impact resistance at a low temperature, excellent heat resistance, transparency and extrusion processability without blushing in retorting treatment.

SOLUTION: The multilayer film having a multilayer structure formed of a polyethylene resin at an inner layer side as a sealing surface comprises (a) the inner layer containing resin composition of polyethylene having a density of 0.935g/cm³ or more and ethylene- α -olefin copolymer having a density of 0.870 to 0.910g/cm³, (b) an intermediate layer containing resin composition of ethylene- α -olefin copolymer containing 0.1 to 0.5wt.% of crystal nucleator and a density of 0.935g/cm³ or more, and (c), an outer layer containing polyethylene having a density of 0.935g/cm³ or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-166523

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

E

B 6 5 D 65/40

B 6 5 D 65/40

D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-333607

(22) 出願日 平成8年(1996)12月13日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 水 真澄

三重県四日市市別名3-10-4

(72) 発明者 浜口 精隆

三重県四日市市垂坂町884-80

(54) 【発明の名称】 多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 低温での耐衝撃性に優れ、かつ耐熱性に優れるためレトルト処理において白化を生ぜず、しかも透明性、押出加工性及び複合フィルムとする際のヒートシール性に優れた多層フィルムを提供する。

【解決手段】 内層側をシール面としたポリエチレン系樹脂からなる多層構成の多層フィルムにおいて、(a) 内層が密度0.935 g/cm³以上のポリエチレン及び密度0.870~0.910 g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物、(b) 中間層が結晶核剤を0.1~0.5重量%含有した、密度0.935 g/cm³以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物、(c) 外層が密度0.935 g/cm³以上のポリエチレンからなる多層フィルムを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】内層側をシール面としたポリエチレン系樹脂からなる多層構成の多層フィルムにおいて、(a)内層が密度0.935g/cm³以上のポリエチレン及び密度0.870~0.910g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物、(b)中間層が結晶核剤を0.1~0.5重量%含有した、密度0.935g/cm³以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物、(c)外層が密度0.935g/cm³以上のポリエチレンからなることを特徴とする多層フィルム。

【請求項2】(b)中間層が結晶核剤を0.1~0.5重量%含有した、密度0.935g/cm³以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体及び密度0.870~0.910g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物であることを特徴とする請求項1に記載の多層フィルム。

【請求項3】(b)中間層の樹脂組成物が、密度0.935g/cm³以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体と密度0.870~0.910g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体の重量比が90:10~40:60であり、かつ、当該樹脂組成物の密度が0.930g/cm³以上であり、190℃、2160gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1~20g/10分であることを特徴とする請求項2に記載の多層フィルム。

【請求項4】(a)内層の樹脂組成物が、密度0.935g/cm³以上のポリエチレンと密度0.870~0.910g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体の重量比が90:10~40:60であり、かつ、当該樹脂組成物の密度が0.930g/cm³以上であり、190℃、2160gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1~20g/10分であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の多層フィルム。

【請求項5】密度0.870~0.910g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体が、(i) α -オレフィンの炭素数が3~20であり、(ii)190℃、2160gの荷重下で測定したメルトフローレートが0.1~20g/10分の範囲であり、(iii)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3以下であり、(iv)示差走査型熱量計(DSC)の測定より得られる吸熱曲線の最大ピーク位置の温度(T_g(℃))と¹³C-NMRスペクトルの測定から求められる炭素数1000個当りの短鎖分岐数(SCB)とが下記(1)式で示される関係を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の多層フィルム。

$$T_g < -1.8 \times \text{SCB} + 138 \quad (1)$$

【請求項6】多層フィルムがラミネート用シーラント多

層フィルムであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性及び白化の改良された多層フィルムに関するものであり、更に詳しくは、低温での耐衝撃性に優れ、かつ耐熱性に優れるためレトルト処理において白化を生ぜず、しかも透明性、押出加工性及び複合フィルムとする際のヒートシール性に優れる多層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】レトルト食品包装用ラミネートフィルムは、食品包装の包装材料として広く使用されている。従来、レトルト処理条件が通常115℃前後であることから、このような目的に使用するラミネートフィルムに使用するシーラントフィルムも115℃以上の耐熱性を有している必要がある。したがって従来シーラントフィルムとしては耐熱性とシール性に優れているポリプロピレン系樹脂や高密度ポリエチレン樹脂等が使用されていた。

【0003】しかし最近、レトルト食品を冷凍して流通することから、冷凍状態での落下などによる破袋を防止するため、低温での耐衝撃性が重要になってきた。例えば、ポリプロピレン系樹脂のように低温時の耐衝撃強度が弱い樹脂をシーラントフィルムとして用いた場合には低温輸送時等に包装袋が破袋するという問題点があった。低温での耐衝撃性の観点からは、ポリエチレンが優れているが、ポリエチレンは耐熱性に劣り、加熱によりフィルムが白化することからレトルト温度を下げる必要があり、よって殺菌が不十分となる、殺菌時間が長くなり作業効率が悪いなど欠点が生じる。

【0004】更に、ポリプロピレン系樹脂として、プロピレン・エチレンランダム共重合体樹脂をシーラントフィルムとして用いた場合は、レトルト処理時の熱によりシーラント層同士が熱融着して開口性が低下し内容物を取り出しにくくなるという欠点があり、プロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂や高密度ポリエチレン樹脂をシーラント層として用いた場合は、これらの樹脂の融点が高いことから、安定したヒートシールが困難であり、シール抜けによる破袋トラブル等が発生しやすいという欠点があった。

【0005】一方、直鎖状低密度ポリエチレン(エチレン・ α -オレフィン共重合体)は透明性、低温時の衝撃強度、シール性に優れており、従来から100℃位までのボイル殺菌用途のシーラントフィルムとして使用されている。しかしながら直鎖状低密度ポリエチレンは融点が125℃前後と低いので115℃でのレトルト処理によって、プロピレン・エチレンランダム共重合体の場合に比べて更にシーラント層同士が熱融着しやすいため、レトルト食品包装用ラミネートフィルムのシーラント層

としては使用できなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温での耐衝撃性に優れ、かつ耐熱性に優れるため、レトルト処理において白化を生ぜず、しかも透明性、押出加工性及び複合フィルムとする際のヒートシール性に優れる多層フィルムを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、内層及び中間層が特定の樹脂組成物からなり、外層が特定の樹脂からなる多層フィルムが低温での耐衝撃性に優れ、かつ耐熱性に優れるため、レトルトにおいて白化を生ぜず、しかも透明性、押出加工性及び複合フィルムとする際のヒートシール性に優れることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち、本発明は、内層側をシール面としたポリエチレン系樹脂からなる多層構成の多層フィルムにおいて、(a)内層が密度 0.935 g/cm^3 以上のポリエチレン（以下、これを[A]という）及び密度 $0.870\sim 0.910\text{ g/cm}^3$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体（以下、これを[B]という）からなる樹脂組成物、(b)中間層が結晶核剤を $0.1\sim 0.5$ 重量%含有した、密度 0.935 g/cm^3 以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体（以下、これを[A']という）からなる樹脂組成物、(c)外層が密度 0.935 g/cm^3 以上のポリエチレン[A]からなることを特徴とする多層フィルムを要旨とするものである。

【0009】本発明において、内層(a)は、[A]と[B]の樹脂組成物からなり、[A]として密度 0.935 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いることにより耐熱性を付与し、[B]としてエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることにより耐フィルム衝撃性及びシールを付与する。

【0010】そして、中間層(b)は、結晶核剤 $0.1\sim 0.5$ 重量%を含有した、[A']からなる樹脂組成物であり、更に好ましくは結晶核剤 $0.1\sim 0.5$ 重量%を含有した、[A']と[B]からなる樹脂組成物である。この中間層に添加された結晶核剤が透明性及び耐白化効果を付与する。また、外層(c)は、[A]からなり、中間層(b)に添加した結晶核剤のブリードアウトを防止する役割を有する層である。

【0011】本発明において内層及び外層に用いられる[A]は、密度が 0.935 g/cm^3 以上のポリエチレンであり、密度が 0.935 g/cm^3 未満のポリエチレンを用いた場合、得られる多層フィルムの耐熱性が悪化することから好ましくない。

【0012】そして、本発明においては密度が 0.935 g/cm^3 以上であれば、エチレン単独重合体または

エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体であっても用いることができ、このようなポリエチレンは、例えば後述のメタロセン系触媒を用いた重合法、または従来公知のチーグラ系触媒を用いた従来公知の重合法より得ることができる。

【0013】そして、本発明において内層及び外層に用いられる[A]は、密度が 0.935 g/cm^3 以上のポリエチレンであればよいが、通常密度の上限としては 0.950 g/cm^3 以下のものが用いられる。内層及び外層に用いる場合、それぞれは異なっても同一でも良い。

【0014】また、本発明において用いられる[A]のポリエチレンは、多層フィルム成形時の流動・加工性に優れ、得られた多層フィルムの耐フィルム衝撃性が高くなることから、 190°C 、 2160 g の荷重下で測定したメルトフローレートが $0.1\sim 20\text{ g/10分}$ の範囲であることが好ましい。

【0015】本発明において中間層に用いられる[A']は、密度が 0.935 g/cm^3 以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体である。密度が 0.935 g/cm^3 未満のエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた場合、得られる多層フィルムの耐熱性が悪化することから好ましくない。

【0016】本発明において内層及び中間層に用いられる[B]は、エチレン・ α -オレフィン共重合体である。そして、本発明において内層及び中間層に用いられる[B]は、エチレン・ α -オレフィン共重合体であればよく、内層及び中間層に用いる場合、それぞれは異なっても同一でも良い。

【0017】[A']及び[B]のエチレンと共重合される α -オレフィンとしては、炭素数3~20のものが挙げられ、例えば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4、4-ジメチルペンテン-1、オクタデセン等が挙げられる。そして、これら α -オレフィンの中でも1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1を用いることが好ましく、特に好ましくは1-ヘキセンである。本発明において用いられる[B]は、密度が $0.870\sim 0.910\text{ g/cm}^3$ の範囲にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体である。

【0018】さらに、該エチレン・ α -オレフィン共重合体は、特に耐フィルム衝撃性が優れた多層フィルムが得られることからゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3以下であることが好ましい。

【0019】また、該エチレン・ α -オレフィン共重合体は、均一な組成分布を有することから、特に耐フィルム衝撃性が優れた多層フィルムが得られるため示差走査

型熱量計(DSC)の測定より得られる吸熱曲線の最大ピーク位置の温度(T_g (°C))と ^{13}C -NMRスペクトルの測定から求められる炭素数1000当りの短鎖分岐数(SCB)とが(1)式の関係を満たすものであることが好ましい。

【0020】

$$T_g < -1.8 \times \text{SCB} + 138 \quad (1)$$

本発明において用いられる[B]は、エチレン・ α -オレフィン共重合体であればいかなるものも用いることが可能である。そして、特に上記の特性を満足するエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることが好ましい。このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、1個または2個のシクロペンタジニエル骨格を有する配位子が周期律表IVb～VIb族の遷移金属、例えば、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムに配位したメタロセン化合物とアルモキシランを組み合わせた触媒、または、上記メタロセン化合物およびメタロセン化合物をイオン化し、カチオン性のメタロセン化合物を生成させることが可能な化合物を基本構成成分とする触媒系を用いることにより製造することができる。

【0021】上記触媒系を用いたエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法としては、気相法、スラリー法、溶液法、高圧イオン重合法などを挙げることができる。中でも生成するエチレン・ α -オレフィン共重合体の融点以上280°Cまでの温度で重合を行う溶液法、高圧イオン重合法で製造することが好ましく、特に本発明に用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体としては、高圧イオン重合法で製造することが好ましい。なお、高圧イオン重合法とは、特開昭56-18607号、特開昭58-225106号各公報に記載されているような圧力が200kg/cm²以上、好ましくは300～2000kg/cm²、温度125°C以上、好ましくは130～250°C、特に好ましくは150～200°Cの反応条件下で行われるエチレン系重合体の連続的製造法である。

【0022】本発明においては、中間層に結晶核剤が0.1～0.5重量%、好ましくは0.15～0.35重量%用いられる。該結晶核剤としては、結晶核剤として作用するものであれば特に制限はないが、通常、有機系結晶核剤が好ましく使用できる。そして、例えば有機カルボン酸金属塩としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸アルミニウム、p-tert-ブチル安息香酸ナトリウム、p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム、アジピン酸ナトリウム、アジピン酸アルミニウム等が挙げられ、臭気等が発生し難いことから特にp-tert-ブチル安息香酸アルミニウムを使用することが好ましい。

【0023】そして、中間層における含有量が0.1重量%未満の場合、得られる多層フィルムの透明性又は耐白化効果が不十分となる。一方、0.5重量%を越える

場合、中間層より結晶核剤がブリーチし易くなるといった問題が発生する場合がある。

【0024】本発明の多層フィルムは、優れた耐熱性及び製造時の加工成形性を有することから、その構成中の内層が、[A]:[B]=90:10～40:60(重量比)の範囲で得られる樹脂組成物であり、該樹脂組成物の密度が0.930g/cm³以上、メルトフローレートが0.1～20g/10分である樹脂組成物よりなることが好ましく、その構成中の中間層が、[A']と[B]の組成物を用いる場合、[A']: [B]=90:10～40:60(重量比)の範囲で得られる樹脂組成物であり、該樹脂組成物の密度が0.930g/cm³以上、メルトフローレートが0.1～20g/10分である樹脂組成物よりなることが好ましい。

【0025】本発明の多層フィルムは、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて一般的に用いられる補助添加成分、例えば酸化防止剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、中和剤等を添加していてもよい。

【0026】本発明の多層フィルムは、一般的なフィルムの製造方法により得ることができ例えば[A]、[B]、結晶核剤等を単軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサーなどを用いて熔融混合し、樹脂組成物とした後にインフレーションフィルム加工又はTダイフィルム加工に供することにより、多層フィルムとして成形することができる。

【0027】本発明の多層フィルムは、特に優れたシール性及び耐フィルム衝撃性を有することからラミネート用シーラント多層フィルムとして用いられる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0029】～合成例～

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド:N,N-ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート:トリイソブチルアルミニウム=1:2:250(モル比)よりなる触媒を調製し、該触媒系を用い、重合温度150～175°C、重合圧力900kgf/cm²でエチレン及び1-ヘキセンの共重合を行いエチレン・1-ヘキセン共重合体(1)及びエチレン・1-ヘキセン共重合体(2)を得た。

【0030】得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体(1)及びエチレン・1-ヘキセン共重合体(2)を下記の方法で測定した。

【0031】密度:樹脂成分を100°Cの熱水で1時間熱処理したものをJIS K6760(1981年)に準拠して、23°Cに保った密度勾配管を用いて測定した。

【0032】メルトフローレート(MFR):JIS

K7210 (1976年) に準拠して測定した。

【0033】重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) : M_w 、 M_n は日本ミリポア (株) 製 150C ALC/GPC (カラム: 東ソー (株) 製、GMHHR-H (S)、7.8mm ID×30cm を3本、溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン、温度: 140℃、流量: 1.0ml/分、注入濃度 1mg/1ml (注入量 300μl)) を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。なお、カラム溶出体積は東ソー (株) 製標準ポリスチレンを用いて、ユニバーサルキャリブレーション法により校正した。

【0034】短鎖分岐数: オルトジクロロベンゼンを溶媒とした溶液を用い、100MHz、 ^{13}C -NMR スペクトル (日本電子 (株) 製 JNM GX400) 測定により算出した。

【0035】融点: 示差走査型熱量計 (DSC) (パーキンエルマー社製 DSC-7) を用いて測定した。DSC 炉内で試料を 200℃ で5分間溶融させた後、10℃/分の速度で温度を 30℃ まで下げて固化 (結晶化) させた試料について、10℃/分の速度で昇温させて得られる吸熱曲線の最大ピーク位置の温度 (T_g (°C)) を測定した。

【0036】得られた結果を表1 (エチレン・1-ヘキセン共重合体 (1)) 及び表2 (エチレン・1-ヘキセン共重合体 (2)) に示す。

【0037】～参考例～

表3に市販品エチレン・1-ヘキセン共重合体 (3) (東ソー (株) 製、商品名ニボロン-Z; ZF260-1、密度 0.935g/cm³、メルトフローレート 2.0g/10分) を合成例と同様の測定を行った結果を示す。

【0038】表4に市販品エチレン・1-ブテン共重合体 (4) (東ソー (株) 製、商品名 LUMITAC; 22-1、密度 0.900g/cm³、メルトフローレート 2.0g/10分) を合成例と同様の測定を行った結果を示す。

【0039】実施例1

内層用として、合成例で得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体 (1) とエチレン・1-ヘキセン共重合体 (2) を (1) : (2) = 85 : 15 の組成とし、該組成物 100 重量部に対し、酸化防止剤 (チバガイギー製、商品名 Irganox 1076) 0.15 重量部、酸化防止剤 (チバガイギー製、商品名 Irgafos 168) 0.10 重量部、抗ブロッキング剤としてのシリカ 0.3 重量部及び滑剤としてのエルカ酸アミド 0.04 重量部を溶融混合し、内層用樹脂組成物を得た。

【0040】該内層樹脂組成物の密度は 0.931g/cm³、メルトフローレート 2.3g/10分であった。

【0041】中間層としては、上記内層用樹脂組成物 1

00 重量部に結晶核剤として p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム (シェル化学製) 0.2 重量部 (樹脂組成物中 0.2 重量%) を溶融混合し、中間層用樹脂組成物を得た。

【0042】該中間層用樹脂組成物の密度は 0.931g/cm³、メルトフローレートは 2.3g/10分であった。

【0043】外層用としては、合成例で得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体 (1) 100 重量部に酸化防止剤 (チバガイギー製、商品名 Irganox 1076) 0.15 重量部、酸化防止剤 (チバガイギー製、商品名 Irgafos 168) 0.10 重量部、抗ブロッキング剤としてのシリカ 0.3 重量部及び滑剤としてのエルカ酸アミド 0.04 重量部を加え溶融混合し、外層用樹脂組成物を得た。

【0044】該外層用樹脂組成物の密度は 0.935g/cm³、メルトフローレート 2.0g/10分であった。

【0045】得られた各内層用、中間層用及び外層用樹脂組成物を、ダイス径 175mm、ダイスリップクリアランス 2.0mm の多層ダイスを備えたインフレーション多層成形機を用い加工温度 180℃、ブローアップレシオ 1.6 でフィルム成形することにより、表面張力 42dyn/cm のコロナ処理を行った厚み 60μ の多層フィルムを得た。

【0046】得られた多層フィルムについて、下記の方法により、測定・評価を行った。

【0047】Haze (ヘーズ): 透明性の指標として、ASTM D1003 に準拠して測定した。

【0048】ΔHaze: 耐熱性、白化性の指標として、以下の方法で行った。

【0049】基材の厚み 15μ の 2 軸延伸ポリアミドフィルムと得られた多層フィルム (内層: 中間層: 外層 = 1: 2: 1) とをエステル系ドライラミネート用接着剤を用いてドライラミネート加工後、40℃ 雰囲気下で 2 日間エージングを行うことによりラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムをヒートシールして作成した 10cm×10cm の袋に脱気した精製水を入れ、空気を入れないようにしてヒートシールし密閉した。次に、精製水を充填した袋をレトルト高温高圧蒸気滅菌器 (日販製作所 (株)) で加熱し、115℃、30 分間レトルトの処理を行う。この操作による白化の程度を、レトルト前後におけるヘイズの差 (ΔHaze) で表した。

【0050】ΔHaze の数値の小さいほど、白化が小さく耐熱性のよいことを示す。

【0051】白化: フィルムの透明性の悪化 (白化状態) を目視にて評価を行った。

【0052】評価基準 ○: 白化現象なし △: 僅かに白化現象あり ×: 白化現象あり

耐融着性：内面融着の有無で評価を行った。

【0053】評価基準 ○：融着なし ×：融着あり
変形：フィルムの変形（皺、歪み等）の有無で評価を行った。

【0054】評価基準 ○：変形なし ×：変形あり
低温での耐衝撃性：上記の方法（2）で作成した15cm×20cmの袋に食塩水を入れ、空気を入れないようにしてヒートシールし密閉した。この袋を10個調整し、低温恒温室において、それを温度0℃に冷却後、1mの高さからコンクリート床面に自由落下させ、すべての袋が破袋するまでの落下回数を求めた。測定結果を表5に示す。

【0055】実施例2

中間層用樹脂組成物にエチレン・1-ヘキセン共重合体（2）を用いなかった以外は、実施例1と同様の方法により多層フィルムを得た。

【0056】得られた多層フィルムを実施例1と同様の方法により評価測定した。得られた結果を表5に示す。

【0057】比較例1

実施例1において、中間層から表2のエチレン・1-ヘキセン共重合体（2）と結晶核剤を除き、実施例1と同様の測定・評価を行った。

【0058】比較例2

*

エチレン・1-ヘキセン共重合体（1）（合成例）

記号	密度 (g/cm ³)	MFR (g/10分)	Mw/Mn	短鎖分岐数 (/1000C)	融点 (T _m) (℃)
(1)	0.935	2.0	1.8	5.4	126

【0063】

※ ※【表2】

エチレン・1-ヘキセン共重合体（2）（合成例）

記号	密度 (g/cm ³)	MFR (g/10分)	Mw/Mn	短鎖分岐数 (/1000C)	融点 (T _m) (℃)
(2)	0.906	3.9	1.8	20.2	95

【0064】

★ ★【表3】

エチレン・1-ヘキセン共重合体（3）（市販品）

記号	密度 (g/cm ³)	MFR (g/10分)	Mw/Mn	短鎖分岐数 (/1000C)	融点 (T _m) (℃)
(3)	0.935	2.0	4.8	8.9	126

【0065】

【表4】

* 内層用、中間層用及び外層用樹脂組成物に市販品エチレン・1-ヘキセン共重合体（3）（東ソー（株）製、商品名ニボロン-Z；ZF260-1）を用いて、中間層用樹脂組成物に結晶核剤を用いなかった以外は実施例1と同様の方法により多層フィルムを得た。

【0059】得られた多層フィルムを実施例1と同様の方法により評価測定した。得られた結果を表5に示す。

【0060】比較例3

内層用、中間層用及び外層用樹脂組成物にエチレン・1-ヘキセン共重合体（1）の代わりに市販品エチレン・1-ヘキセン共重合体（3）（東ソー（株）製、商品名ニボロン-Z；ZF260-1）を用い、エチレン・1-ブテン共重合体（3）（東ソー（株）製、商品名LUMITAC；22-1）を用い、中間層用樹脂組成物に結晶核剤を用いなかった以外は実施例2と同様の方法により多層フィルムを得た。そのときの内層用樹脂組成物の密度は0.930g/cm³、メルトフローレート（MFR）は2.0g/10分であった。

【0061】得られた多層フィルムを実施例1と同様の方法により評価測定した。得られた結果を表5に示す。

【0062】

【表1】

エチレン・1-ブテン共重合体(4)(市販品)

記号	密度 (g/cm^3)	MFR ($\text{g}/10\text{分}$)	Mw/Mn	短鎖分枝数 ($/1000\text{C}$)	融点(T_m) ($^{\circ}\text{C}$)
(4)	0.900	2.0	5.0	28.4	115

【0066】

* * 【表5】

	原料組成			レトルト後			透明性 Δヘーズ	耐衝撃 回数
	外層	中間層	内層	外観(目視)				
				白化	融着	変形		
実施例1	(1)	(1) (2) 核剤	(1) (2)	○	○	○	8	20
実施例2	(1)	(1) (2) 核剤	(1) (2)	Δ	○	○	11	17
比較例1	(1)	(1)	(1) (2)	Δ	○	○	14	14
比較例2	(3)	(3)	(3)	×	○	○	29	10
比較例3	(3)	(3)	(3) (4)	×	×	Δ	21	12

(1):(2)=85:15(重量比)

結晶核剤:p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム 0.2重量%配合

(3):(4)=85:15(重量比)

【0067】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明における多層フィルムは、低温での耐衝撃性に優れ、かつ耐熱性に優れるためレトルト処理において白化を生ぜず、しかも透

明性、押出加工性及び複合フィルムとする際のヒートシール性に優れる。

30 【0068】